

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 829 129

(21) N° d'enregistrement national : 01 11372

(51) Int Cl⁷ : C 04 B 35/50, C 04 B 35/48, B 01 J 23/10, B 01 D 53/
94 // (B 01 J 23/10, 101:50)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.09.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.03.03 Bulletin 03/10.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA ELECTRONICS AND CATA-
LYSIS Société par actions simplifiée — FR.

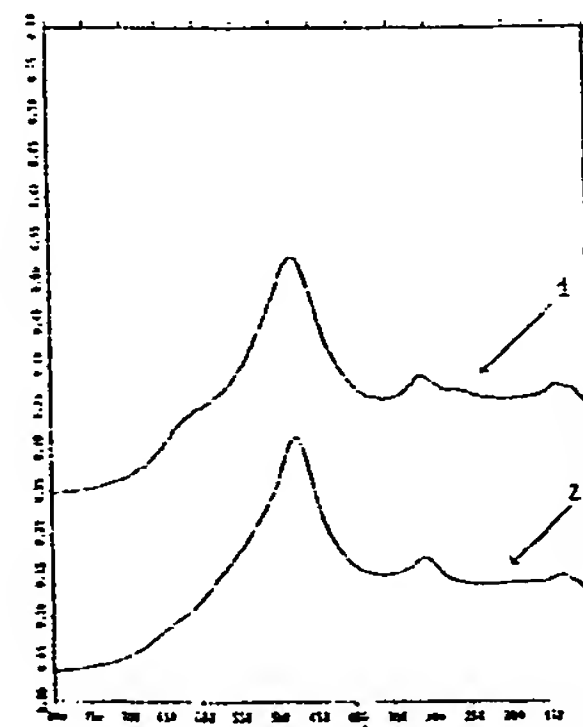
(72) Inventeur(s) : MARTIN JEAN VALERY, MONTARDI
YVAN et ROHART EMMANUEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) COMPOSITION A REDUCTIBILITE ELEVEE ET A BASE D'OXYDE DE CERIUM, D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET
D'UN OXYDE D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION
COMME CATALYSEUR.

(57) La composition de l'invention est à base d'oxyde de
cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une
terre rare supplémentaire autre que l'yttrium et elle est ca-
ractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cu-
bique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle
présente une phase t détectable par analyse Raman, la ter-
re rare supplémentaire étant au moins le lanthane. Elle est
obtenue par un procédé dans lequel on prépare un mélange
en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un
composé du cérium; on chauffe ce mélange; on amène le
milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH ba-
sique; on calcine le précipité ainsi obtenu, le composé de la
terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange
en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel ob-
tenu à l'issue du chauffage, les quantités de composés de
cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire uti-
lisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse
d'oxydes des éléments: $47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$ et $42\% \leq \text{Zr} \leq$
 53% . La composition de l'invention peut être utilisée comme
catalyseur.



FR 2 829 129 - A1



**COMPOSITION A REDUCTIBILITE ELEVEE ET A BASE D'OXYDE DE
CERIUM, D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'UN OXYDE D'UNE AUTRE
TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION
COMME CATALYSEUR**

5

La présente invention concerne une composition à réductibilité élevée et à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'un oxyde d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur.

10 On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote
15 également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

20 Une autre qualité requise pour ces catalyseurs est la réductibilité. On entend par réductibilité, ici et pour le reste de la description, la capacité du catalyseur à se réduire en atmosphère réductrice et à se réoxyder en atmosphère oxydante. Cette réductibilité peut se mesurer par la capacité à capter l'hydrogène. Elle est due au cérium dans le cas des compositions du
25 type de celles de l'invention, le cérium ayant la propriété de se réduire ou de s'oxyder. Cette réductibilité doit être élevée. En outre, il est intéressant que cette réductibilité ne varie pas de manière trop importante quand le catalyseur est soumis à des températures élevées.

L'objet de l'invention est donc de fournir des produits à réductibilité
30 importante.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que l'yttrium et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cubique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle
35 présente une phase t' détectable par analyse Raman, la terre rare supplémentaire étant au moins le lanthane.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle composition qui, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
- on chauffe ledit mélange;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité;

un composé de la terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage, les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

L'invention concerne encore, selon une seconde variante, un procédé de préparation de la composition précitée qui caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium, un composé du cérium et un composé de la terre rare supplémentaire (TR);
- on met en présence ledit mélange et un composé basique, ce par quoi on obtient un précipité;
- on calcine ledit précipité;

les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

La composition de l'invention possède une réductibilité élevée mais elle peut présenter en outre une certaine stabilité de sa réductibilité ainsi que de sa surface spécifique lorsqu'elle est soumise à des températures élevées, par exemple de 1000°C.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, des

exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer et du dessin annexé dans lequel :

- la figure unique représente deux spectres Raman de compositions selon l'invention.

5 Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

10 Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

La composition de l'invention est à base d'au moins trois composés qui sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium et d'un ou plusieurs oxydes d'une
15 terre rare supplémentaire autre que le cérium. Cette autre terre rare est une terre rare autre que l'yttrium et ce doit être au moins du lanthane. En d'autres termes, la composition de l'invention comprend au moins de l'oxyde de lanthane. Elle peut comprendre une autre terre rare supplémentaire en plus du lanthane qui peut être plus particulièrement le néodyme ou le praséodyme.

20 La composition de l'invention présente par ailleurs des caractéristiques de structure.

Sa structure cristalline, telle que déterminée par analyse aux rayons X est de type cubique, type fluorine CaF_2 .

En outre, la composition présente une phase t' que l'on peut détecter par
25 analyse Raman.

La mise en évidence de la phase t' est faite en interprétant les spectres Raman selon la méthode de M. Yashima et Coll. J. Am. Soc. 77(4), 1067, 1994 et en se basant sur un élargissement de la raie phonon Ce-O vers 470cm^{-1} et la présence d'une raie à 300cm^{-1} .

30 Généralement, la composition de l'invention présente les teneurs suivantes en cérium, zirconium et terre rare supplémentaire (TR) :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

Les teneurs données ci-dessus sont exprimées en masse d'oxyde de ces
35 éléments et en pourcentage par rapport à l'ensemble de ces oxydes. Comme cela a été indiqué plus haut TR peut désigner soit le lanthane soit plusieurs terres rares et dans ce cas, au moins une est le lanthane

La teneur en lanthane est généralement d'au moins 0,5% en masse, de préférence d'au moins 2% et plus particulièrement d'au moins 5%. La teneur en terre rare supplémentaire, c'est à dire autre que le cérium est de préférence d'au plus 10%, plus particulièrement d'au plus 5%, toutes ces teneurs étant
5 aussi exprimées en masse oxyde par rapport à l'ensemble des oxydes.

Les compositions selon l'invention présentent des surfaces spécifiques importantes même à température élevées. Ainsi, elles peuvent présenter après calcination 4 heures à 1000°C une surface spécifique d'au moins 30m²/g, de préférence d'au moins 40m²/g. Après calcination 4 heures à 1100°C, la
10 surface peut être encore d'au moins 5m²/g, de préférence d'au moins 10m²/g.

Le procédé de préparation des compositions selon l'invention va maintenant être décrit. Ce procédé peut être mis en œuvre selon deux variantes.

Dans le cas de la première variante, la première étape du procédé
15 consiste à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium, d'un composé du cérium et d'au moins un composé de la terre rare supplémentaire (TR) qui est au moins le lanthane. Les différents composés du mélange sont présents dans des quantités telles que soient vérifiées les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$\begin{aligned} 20 \quad & 47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\% \\ & 42\% \leq \text{Zr} \leq 53\% \end{aligned}$$

Le milieu liquide est généralement l'eau.

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium, de cérium et de terre rare. Il est aussi
25 possible d'utiliser des sols de ces éléments.

Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

30 Les composés du zirconium peuvent être choisis parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus généralement. On peut aussi utiliser des sels organiques du zirconium comme l'acétate de zirconium.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer
35 notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. Il est avantageux d'utiliser des sels de pureté d'au moins 99,5 et plus particulièrement d'au moins 99,9%. Une solution aqueuse

de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de
5 préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium et de sels de
10 zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement
15 neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque.

20 Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est mené ce chauffage ou traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, est de préférence d'au moins 70°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Elle peut ainsi être comprise
25 entre 100°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 100 et 350°C, de préférence entre 100 et 200°C.

L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul
30 chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). Il est bien entendu
35 également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de cette deuxième étape, on amène le milieu réactionnel ainsi obtenu à un pH basique. Cette opération est effectuée en ajoutant au milieu une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque.

Par pH basique on entend une valeur du pH supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Bien que ce mode de réalisation ne soit pas préféré, il est possible d'introduire au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage, notamment au moment de l'addition de la base, le ou les composés de la terre rare supplémentaire notamment sous la forme qui a été décrite plus haut, si celui-ci ou ceux-ci n'ont pas été introduits lors de la première étape.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages.

Le procédé selon la première variante peut comprendre éventuellement un mûrissement qui permet d'améliorer la cristallinité et la surface spécifique du produit obtenu.

Ce mûrissement peut s'effectuer directement sur le milieu réactionnel obtenu après addition d'une base pour se trouver en pH basique. Comme l'addition d'une base a pour effet de refroidir le milieu réactionnel, le mûrissement se fait en chauffant de nouveau celui-ci. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Le milieu est maintenu ainsi à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le mûrissement peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

Le mûrissement peut aussi s'effectuer sur une suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité. On peut ajuster le pH de cette suspension à une valeur supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Il est possible de faire plusieurs mûrissements. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de mûrissement et éventuellement un lavage puis effectuer un autre mûrissement du milieu ainsi obtenu. Cet autre mûrissement se fait dans les mêmes conditions que celles
5 qui ont été décrites pour le premier. Bien entendu, cette opération peut être répétée plusieurs fois.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré, après éventuellement mûrissement, lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du
10 produit obtenu, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une
15 calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention peut aussi
20 être mis en œuvre selon une seconde variante qui va maintenant être décrite.

Le procédé selon cette seconde variante comprend aussi une première étape dans laquelle on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium, un composé du cérium et un composé de la terre rare supplémentaire (TR). Tout ce qui a été dit plus haut dans la description de la
25 première variante pour la préparation du mélange en milieu liquide s'applique aussi ici. On notera en plus que lorsque le mélange de départ contient du cérium sous forme III, il est préférable d'ajouter au mélange un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée.

Dans la deuxième étape de cette seconde variante de procédé, on met en
30 présence ledit mélange avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé basique les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution
35 par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée. L'ordre d'introduction des réactifs peut être quelconque, le composé basique pouvant être introduit dans le mélange ou inversement ou encore les réactifs pouvant être introduits simultanément dans le réacteur.

L'addition peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Cette opération peut être conduite à une température comprise entre la température ambiante (18 - 25°C) et la température de reflux du milieu réactionnel, cette dernière pouvant
5 atteindre 120°C par exemple. Elle est de préférence conduite à température ambiante.

A la fin de l'addition de la solution basique, on peut éventuellement maintenir encore le milieu de réaction sous agitation pendant quelque temps, et ceci afin de parfaire la précipitation.

10 A l'issue de l'étape de précipitation, on récupère une masse d'un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique.

Les étapes de lavage, séchage et de calcination sont ensuite conduites de la même façon que celle décrite pour la première variante.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles
15 qu'obtenues par le procédé mentionné précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire
20 notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes
25 catalytiques. Ces systèmes catalytiques peuvent comprendre un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le
30 support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisables, dans la catalyse de
35 diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la

dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

5 Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent
10 notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante.

De ce fait, l'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou
15 d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la réductibilité des composition est déterminée par la mesure de leur capacité de captage de l'hydrogène. Cette mesure est faite par
20 réduction programmée en température de la manière suivante. On utilise un appareil AMI-1 Altamira avec un réacteur en silice et un échantillon de 100mg. Le gaz est l'hydrogène à 10% en volume dans l'argon et avec un débit de 30ml/mn. La montée en température se fait de l'ambiante à 900°C à raison de 10°C/mn. La détection du signal se fait avec un détecteur de conductivité
25 thermique à 70mA. Le captage de l'hydrogène est calculé à partir de la surface manquante du signal d'hydrogène de la ligne de base à la température ambiante à la ligne de base à 900°C.

L'analyse Raman a été faite en utilisant un spectromètre Raman à optique dispersive et à détection monocanale Jobin Yvon Ramanor HG2S®, le
30 laser étant du type argon ionisé (raie verte à 514,5nm). L'échantillon analysé a été légèrement broyé au mortier puis compacté sur un porte échantillon.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la synthèse d'un composé de formule
35 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ dans les proportions suivantes en masse 48/47/5 %.

Pour préparer 100 g de composé, on introduit dans un réacteur agité :

- 192 ml d'une solution de nitrate de Ce(IV) à 250 g/L (exprimée en CeO_2)
- 180 ml d'une solution de nitrate de Zr(IV) à 260 g/L (exprimée en ZrO_2)

- 11 ml d'une solution de nitrate de La(III) à 450 g/L (exprimée en La_2O_3)
- 617 ml d'eau déminéralisée.

Le mélange est ensuite chauffé à 100°C sous pression atmosphérique , puis est maintenu à cette température durant 4h. On observe alors la formation d'un solide qui sédimente lorsqu'on arrête l'agitation. La suspension est ensuite refroidie à l'air.

On ajoute ensuite de l'ammoniaque à 6 mol.L⁻¹ sous agitation jusqu'à atteindre un pH égal à 9. Puis l'agitation est stoppée, et le solide sédimente lentement. Après 1h de sédimentation, on élimine 500 ml de jus clair que l'on remplace par 500 ml d'eau déminéralisée. Cette suspension est ensuite chauffée sous agitation à 100°C et sous pression atmosphérique durant 2h. Une fois la suspension refroidie à la température ambiante, on sépare le solide du liquide au moyen d'un filtre du type Buchner. Puis le produit est ensuite calciné dans un four électrique à une température de 800°C durant 2h. L'oxyde mixte formé est ensuite désaggloméré à l'aide d'un broyeur à broches.

L'analyse RX montre que l'oxyde obtenu présente bien une structure cristalline cubique. L'analyse Raman met en évidence une phase t'.

Les autres caractéristiques de l'oxyde sont données dans le tableau ci-dessous.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la synthèse d'un composé de formule $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ dans les proportions suivantes en masse 48/47/2/3 %.

Pour préparer 100 g d'oxyde mixte, on introduit dans un réacteur agité :

- 192 ml d'une solution de nitrate de Ce(IV) à 250 g/L (exprimée en CeO_2)
- 180 ml d'une solution de nitrate de Zr(IV) à 260 g/L (exprimée en ZrO_2)
- 4.4 ml d'une solution de nitrate de La(III) à 450 g/L (exprimée en La_2O_3)
- 6 ml d'une solution de nitrate de Nd(III) à 500 g/L (exprimée en Nd_2O_3)
- 617.6 ml d'eau déminéralisée.

On procède ensuite de la même manière que dans l'exemple 1.

L'analyse RX montre que l'oxyde obtenu présente bien une structure cristalline cubique. L'analyse Raman met en évidence une phase t'.

Les autres caractéristiques de l'oxyde sont données dans le tableau ci-dessous.

Exemple	Surface spécifique (m ² /g) (1)			% de cérium réduit (2)	
	900°C	1000°C	1100°C	900°C	1100°C
1	59	43	12	52	49
2	61	41	10	50	46

(1) la surface indiquée est celle mesuré sur les produits obtenus dans les exemples et après calcination complémentaire à la température indiquée pendant 4 heures.

- 5 (2) on donne le % de cérium réduit étant entendu qu'1/2 mole d'H₂ consommée et mesurée par la méthode décrite plus haut correspond à 1 mole de CeIV réduit. La mesure a été faite sur les produits obtenus dans les exemples et après calcination complémentaire de ceux-ci à la température indiquée pendant 4 heures. On note une variation faible du %
- 10 de cérium réduit avec la température de calcination.

La figure 1 annexée donne deux spectres Raman (intensité en fonction du nombre d'onde). Les spectres 1 et 2 correspondent aux composés des exemples 1 et 2 respectivement.

REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins
5 un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que l'yttrium, caractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cubique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle présente une phase t' détectable par analyse Raman, la terre rare supplémentaire étant au moins le lanthane.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente les teneurs suivantes en cérium, zirconium et terre rare supplémentaire (TR), exprimées en masse d'oxyde de ces éléments :
- $$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$
- $$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$
- 15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en lanthane d'au moins 0,5%, plus particulièrement d'au moins 2%.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une seconde terre rare supplémentaire choisie parmi le néodyme et le praséodyme.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C une surface spécifique d'au moins 30m²/g.
- 30 6- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
 - on chauffe ledit mélange;
 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
 - 35 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
 - on calcine ledit précipité;
- un composé de la terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du

chauffage, les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

5

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement du milieu réactionnel obtenu après chauffage et retour au pH basique.

10

8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement de la suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité.

15

9- Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on effectue le mûrissement précité à une température d'au moins 60°C.

10- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium, un composé du cérium et un composé de la terre rare supplémentaire (TR);

- on met en présence ledit mélange et un composé basique, ce par quoi on obtient un précipité;

- on calcine ledit précipité;

25

les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

30

11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent oxydant au mélange précité.

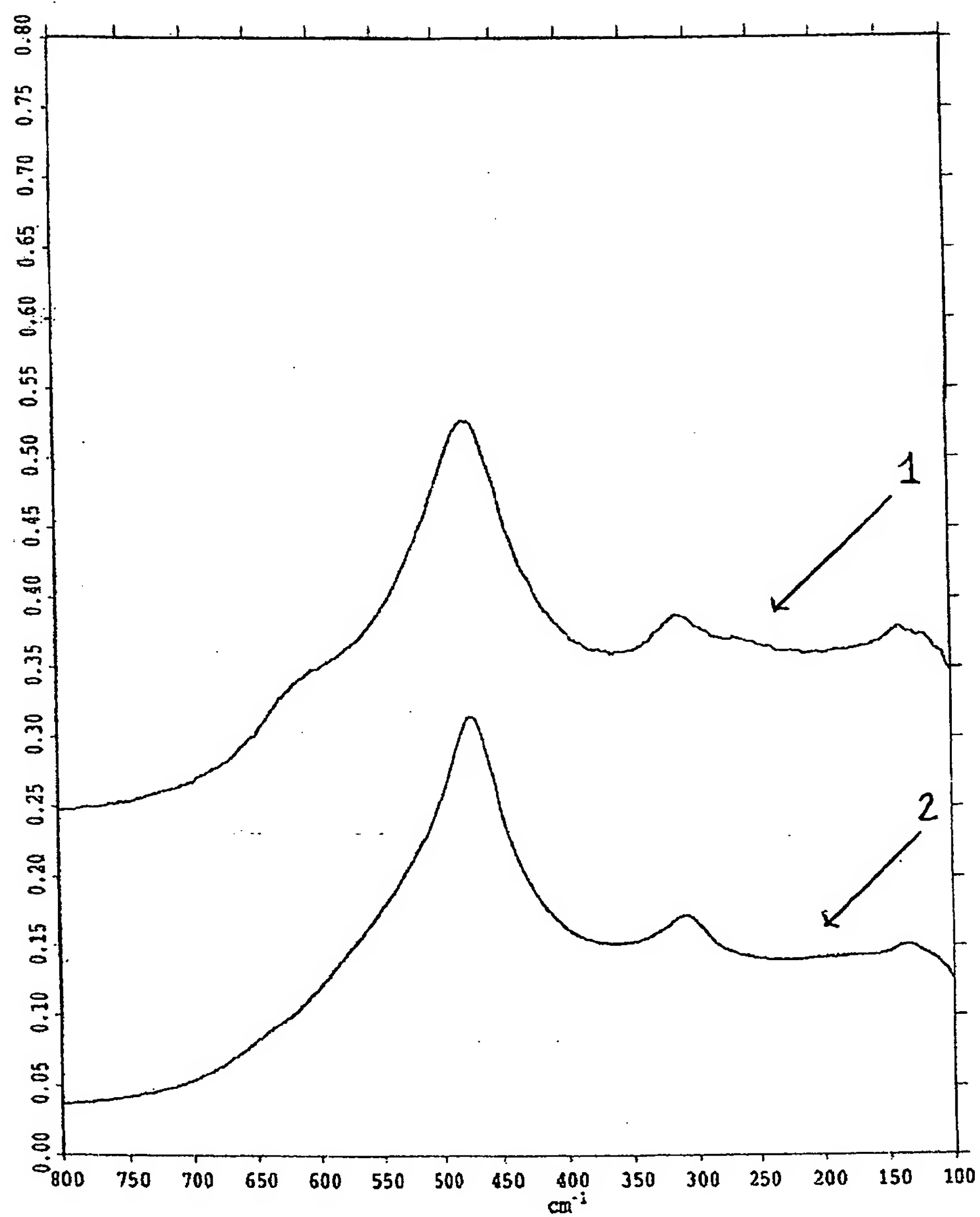
35

12- Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium et du cérium le nitrate de zirconyle, l'acétate de zirconium ou le chlorure de zirconyle et le nitrate de cérium ou le nitrate céri-ammoniacal.

13- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

14- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un système catalytique selon la revendication 13 au traitement de gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

Figure 1





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2829129

N° d'enregistrement
nationalFA 606778
FR 0111372

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 204 219 B1 (BREZNY RASTO ET AL) 20 mars 2001 (2001-03-20) * colonne 1, ligne 15-39; exemple 1 *	1-3, 10-14	C04B35/50 C04B35/48 B01J23/10 B01D53/94
A	VIDMAR, POLONA ET AL: "Effects of trivalent dopants on the redox properties of Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ mixe oxide" J. CATAL. (1997), 171(1), 160-168 , XP002199911 * page 161, colonne de droite, dernier alinéa - page 163, colonne de gauche, alinéa 1 * * page 166, colonne de gauche, alinéa 4 - colonne de droite, alinéa 1 *	1-3	
A	DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YANG, ZHIBO ET AL: "CeO ₂ -ZrO ₂ solid solutions prepared by modified sol-gel method and their characteristics" retrieved from STN Database accession no. 134:314693 CA XP002199922 * abrégé * & GONGNENG CAILIAO (2000), 31(6), 657-659	1-14	
A	US 6 214 306 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 10 avril 2001 (2001-04-10) * colonne 1, ligne 1-30 * * colonne 2, ligne 29-41; revendication 1; exemples 5,8,9 *	1-9, 12-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 mai 2002		Raming, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (PD4C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2829129

N° d'enregistrement national

FA 606778
FR 0111372

INDUSTRIELLE

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie

Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes

Revendication(s) concernée(s)

Classement attribué à l'invention par l'INPI

A

US 6 040 265 A (NUNAN JOHN G)
21 mars 2000 (2000-03-21)
* colonne 16, ligne 3-26 *
* colonne 20, ligne 51 - colonne 21, ligne 6; figure 14; exemples 8,9 *

A

EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD)
10 novembre 1999 (1999-11-10)
* alinéas '0001!', '0002!; revendications 1,2,7; exemples 1,2,7,8; tableau 1 *

A

EP 0 842 900 A (SANTOKU METAL IND)
20 mai 1998 (1998-05-20)
* page 1, ligne 10-16; exemple 5 *

1-5

1-10,13,14

1-5,10-14

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche

24 mai 2002

Examineur

Raming, T

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul

Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie

A : arrière-plan technologique

O : divulgation non-écrite

P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

P.O. FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111372 FA 606778**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-05-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6204219 B1	20-03-2001	AU 6370000 A	19-02-2001
		EP 1200189 A1	02-05-2002
		WO 0108797 A1	08-02-2001
US 6214306 B1	10-04-2001	FR 2736343 A1	10-01-1997
		AU 720555 B2	01-06-2000
		AU 6462196 A	05-02-1997
		BR 9609435 A	25-05-1999
		CA 2224409 A1	23-01-1997
		CN 1193948 A	23-09-1998
		EP 0863846 A1	16-09-1998
		FI 980007 A	19-02-1998
		WO 9702213 A1	23-01-1997
		JP 10512191 T	24-11-1998
		NO 976144 A	03-03-1998
		ZA 9605464 A	24-04-1997
US 6040265 A	21-03-2000	US 6326329 B1	04-12-2001
		EP 0885053 A1	23-12-1998
		JP 2001506177 T	15-05-2001
		WO 9730777 A1	28-08-1997
EP 0955267 A	10-11-1999	JP 10194742 A	28-07-1998
		EP 0955267 A1	10-11-1999
		US 6171572 B1	09-01-2001
		WO 9829341 A1	09-07-1998
EP 0842900 A	20-05-1998	JP 9278444 A	28-10-1997
		EP 0842900 A1	20-05-1998
		KR 272414 B1	01-12-2000
		US 5945370 A	31-08-1999
		WO 9737933 A1	16-10-1997

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82